

LEE, et al. Q64404
POLYMER NANOCOMPOSITES AND THE
PROCESS OF PREPARING THE SAME
Filed: May 18, 2001
Waddell A. Biggart.....202-293-7060
1 of 1

抄2
9-20-01



中華民國經濟部智慧財產局

INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE
MINISTRY OF ECONOMIC AFFAIRS
REPUBLIC OF CHINA

茲證明所附文件，係本局存檔中原申請案的副本，正確無訛，
其申請資料如下：

This is to certify that annexed is a true copy from the records of this
office of the application as originally filed which is identified hereunder:

申 請 日：西元 2000 年 10 月 26 日
Application Date

申 請 案 號：089122542
Application No.

申 請 人：財團法人工業技術研究院
Applicant(s)

局 長

Director General

陳 明 邦

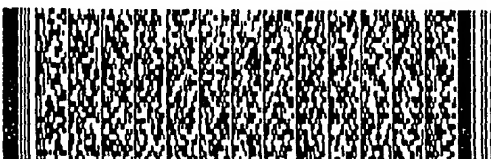
發文日期：西元 2001 年 3 月 14 日
Issue Date

發文字號：09011003750
Serial No.

申請日期：	案號：
類別：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

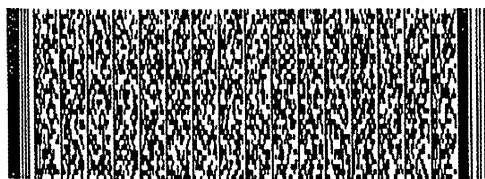
一、 發明名稱	中 文	奈米高分子複合材料與製法
	英 文	Polymer nanocomposites and the process of preparing the same
二、 發明人	姓 名 (中文)	1. 郭文法 2. 吳震裕 3. 李茂松 4. 李世陽
	姓 名 (英文)	1. 2. 3. 4.
	國 籍	1. 中華民國 2. 中華民國 3. 中華民國 4. 中華民國
	住、居所	1. 新竹市光復路二段321號 2. 新竹市光復路二段321號 3. 新竹市光復路二段321號 4. 新竹市光復路二段321號
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	1. 財團法人工業技術研究院
	姓 名 (名稱) (英文)	1.
	國 籍	1. 中華民國
	住、居所 (事務所)	1. 新竹縣竹東鎮中興路四段一九五號
	代表人 姓 名 (中文)	1. 林信義
	代表人 姓 名 (英文)	1.
		

四、中文發明摘要 (發明之名稱：奈米高分子複合材料與製法)

本發明揭示一種奈米高分子複合材料與其製法，主要利用帶正電性的陽離子聚電解質(Cationic Polyelectrolyte ; CPE)，與帶負電性的層狀無機材料，如黏土等，及外圍呈陰電性之高分子乳液粒子，藉由"共凝聚"簡易的製程方式，形成分散良好之層狀無機材料/聚電解質/高分子奈米複合材料。

英文發明摘要 (發明之名稱：Polymer nanocomposites and the process of preparing the same)

The present invention relates to a polymer nanocomposites and the process for preparation of the same, wherein a positive-electric polyelectrolyte, a layer structured inorganic, such as silicate clay, and a polymer latex comprising an negative-electric surface are "co-agglutinated " to result in a polymer nanocomposites.



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

無

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無

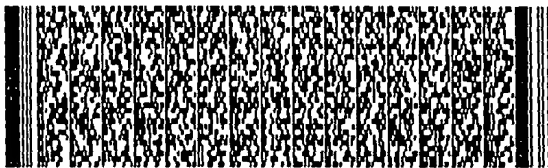
五、發明說明 (1)

【發明領域】

本發明是有關於一種層狀無機材料/聚電解質/高分子的奈米複合材料，以及此種奈米複合材料之製造方法。

【發明背景】

奈米複合材料為分散相粒徑介於1 nm 至100 nm之複合材料，此種材料，特別是含有層狀無機材料，如黏土，之奈米複合材料，充份發揮分子層級之結構特性，如粒徑小、高視徑比、層狀補強結構、離子鍵結等性質，及低含量即具有高強度、高剛性、高耐熱性、低吸水率、低透氣率、可多次回收使用等高功能性質。奈米分散高分子/黏土複合材料之商業化產品，目前僅有日本宇部興業(Ube)公司添加高純度天然黏土之奈米尼龍6複合材料，應用於汽車零件及高阻氣性包裝膜(1990年)，及日本Unitika公司添加人工無機層材之奈米尼龍6複合材料，應用於汽車零件及工程塑膠摻配料(1996年)。國外商業化應用評估情形為：日本豐田中央研究所之奈米亞克力塗料及奈米橡膠；美國Allied-signal公司之尼龍6奈米分散摻混製程開發；日本昭和電工公司之奈米尼龍66工程塑膠；美國Nanocor公司之奈米PET複合材料應用於熱充填瓶及工程塑膠。在研究開發階段者則有：日本三菱化學公司之奈米金烯觸媒載體及工程塑膠奈米分散摻混製程開發；美國GE Plastics公司之工程塑膠奈米分散摻混製程開發；及高分子奈米複合材料之難燃性質的開發應用，此領域的發展情



五、發明說明 (2)

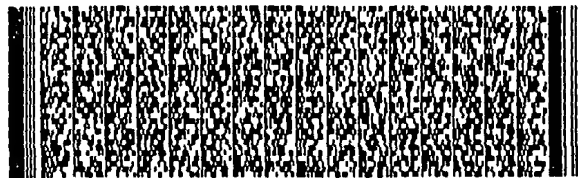
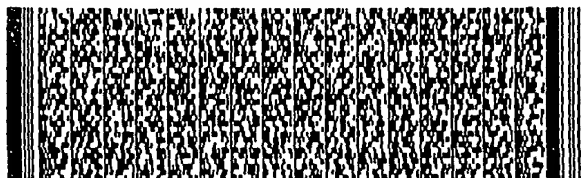
況正引起全球各大塑膠公司之注目。

一般奈米複合材料的製造方法大約可分成三類：(1) 單體插層聚合法(In-Situ Polymerization)；(2) 捏合分散法(Kneading)；及(3) 共凝聚沉澱法。目前商業化成功的案例，尼龍6奈米複合材料即使用單體插層聚合法，唯此法製程複雜，且並非所有的高分子皆適用；此外，第二類捏合分散法雖然簡便，但須有複雜昂貴的捏合分散設備，且技術層次高，至今尚未有成功的案例。共凝聚沉澱法所需設備簡單，且不必改變原來的製程，但大多數的研究，如Applied Clay Science vol.15(1999), pag.1~9, 等，皆揭示共凝聚沉澱法很難避免層狀無機材自身的再凝聚。此法若以苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR；

Styrene-Butadiene Rubber)為例，依據中國大陸北京化工大學的研究人員張立群等發表於「特種橡膠製品，第19卷，第2期，page 6-9，1997」的資料，顯示目前的製備方式有二種：

(1) 乳液法：將黏土在強烈攪拌下分散於水中，加入橡膠乳液和抗氧化劑共同混合均勻，用稀鹽酸凝結、水洗、烘乾，得到黏土/SBR奈米複合材料。其黏土的層間距離從純黏土的0.98 nm擴展至1.46 nm，顯示高分子可能單層嵌入到黏土層間，形成插層分散(intercalated)的奈米複合材料。

(2) 溶液法：將黏土經有機化改質成有機性黏土，在強烈攪拌下分散於甲苯中，加入橡膠甲苯溶液，強烈攪拌



五、發明說明 (3)

均勻、乾燥或沉澱，得到黏土/SBR 奈米複合材料。黏土的層間距離從純黏土的0.98 nm經有機化改質後擴展至1.90 nm，而經溶解、乾燥或沉澱之複合複材，黏土層間距離可從1.90 nm再擴展至4.16 nm，顯示可能有多層高分子嵌入到黏土層間，形成插層分散的奈米複合材料。唯此法使用大量甲苯溶劑，增加成本及易造成環保問題。

由前面所述，可看出共凝聚沉澱法最大的瓶頸在於如何簡單有效的防止層狀無機物自身的再凝聚，本發明即針對此點，運用多電荷聚電解質來防止層狀無機物自身的再凝聚，同時亦可作為層狀無機物與高分子乳液間的共凝聚物。

【發明概述】

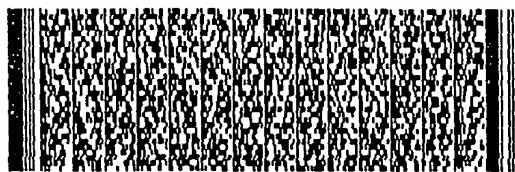
本發明的目的之一就是提供一種"共凝聚"的簡易製程，用以製造奈米高分子複合材料。

本發明的目的之二就是提供一種在水相中，或者加入少許有機溶劑，即可得到奈米高分子複合材料的製造方法。

本發明的目的之三就是提供一種含有聚電解質之奈米高分子複合材料。

本發明的目的之四就是提供一種層狀無機物/聚電解質/高分子之奈米複合材料及其製法，其中聚電解質具有與層狀無機物及高分子乳液皆相反之電性。

為達上述目的，本發明係於層狀無機物，如黏土，的水溶液，與高分子乳液凝聚過程中，引入與黏土相反電性



五、發明說明 (4)

之聚電解質(Polyelectrolyte)，藉由黏土在水中完全分散狀態下先與聚電解質結合，再利用黏土/聚電解質複合體之多餘電性，與帶相反電性之高分子乳液粒子結合，經由"共凝聚"方式，形成分散良好之層狀無機物/聚電解質/高分子之奈米複合材料。

本發明之奈米高分子複合材料的製造方法，包括下列步驟：(a)將層狀無機物，如黏土，與聚電解質在水溶液中混合以得到一混合液，此聚電解質帶有與黏土相反且過量之電性，使聚電解質吸附在黏土上；以及(b)將(a)之混合液加入高分子乳液中，此高分子乳液帶有與聚電解質相反之電性，藉由共凝聚形成層狀無機物/聚電解質/高分子複合材料。

本發明之奈米高分子複合材料，包括：(a)高分子基質；(b)層狀無機物，分散於上述高分子基質中；以及(c)聚電解質，與上述層狀無機物帶相反電性而吸附在上述層狀無機物上。

與「已有之技術」相比較，本發明之優點如下：

(1). 相對於前述之乳液法，本發明引入聚電解質，藉由聚電解質具有與黏土及高分子乳液皆相反之電性可使三者結合，以"共凝聚"簡易的製程，即可形成層狀無機物/聚電解質/高分子之奈米複合材料，不必增加設備投資及混練配料的成本。

(2). 相對於前述之溶液法，本發明可避免使用大量有機溶劑，減少設備投資、混練配料成本及防止環保問題的



五、發明說明 (5)

產生。

以下藉由本發明之圖式詳細說明本發明。所附之圖式中：

第1圖係粘土/SBR直接混合物之X-光分析圖譜其中(a) CCS-110 Clay/SBR=25% ; (b) CCS-111 Clay/SBR=12.8% , (c) CCS-112 Clay/SBR=6.4% ; (d) CCS-113 Clay/SBR=2.7% ; (e) CCS-114 Clay/SBR=1.7% ; (f) CCS-115 Clay/SBR=1.0% ; (g) CCS-116 Clay/SBR=0.7% 。

第2圖係粘土/CPE之X光分析圖譜其中(a)純黏土 (Kunipia F) ; (b) CCH-01 (黏土/聚電解質) 。

第3圖係粘土/電解質/SBR奈米複合材料之X-光分析圖譜，其中CPE/粘土之總電量比為5 : (a) CCS-95 Clay/SBR=1.7% ; (b) CCS-94 Clay/SBR=2.4% ; (c) CCS-93 Clay/SBR=5.1% 。

第4圖係粘土/聚電解質/SBR奈米複合材料之X-光分析圖譜，其中CPE/粘土之總電量比為7 : (a) CCS-106 Clay/SBR=1.0% ; (b) CCS-105 Clay/SBR=1.6% ; (c) CCS-104 Clay/SBR=2.3% ; (d) CCS-103 Clay/SBR=4.8% 。

第5圖係粘土/聚電解質/SBR奈米複合材料之X-光分析圖譜；其中CPE/粘土之總電量比為5 : (a) CCS-92 Clay/SBR=10.2% ; (b) CCS-91 Clay/SBR=17.0% ; (c) CCS-90 Clay/SBR=34.0% 。

第6圖係粘土/聚電解質/SBR奈米複合材料之X光分析



五、發明說明 (6)

圖譜，其中CPE/粘土之總電量比為7：(a)CCS-102 Clay/SBR=9.7%；(b) CCS-101 Clay/SBR=16.2%；(c)CCS-100 Clay/SBR=32.3%。

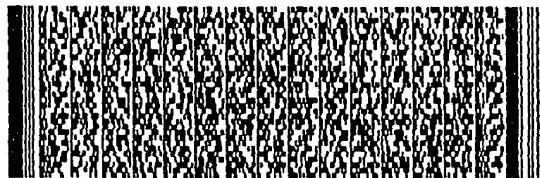
第7圖係粘土/壓克力直接混合物之X-光分析圖譜：
(a)CCM-30 Clay/PMMA=23.1%；(b)CCM-31 Clay/PMMA=11.5%；(c)CCM-32 Clay/PMMA=5.8%；(d)CCM-33 Clay/PMMA=2.5%；(e)CCM-34 Clay/PMMA=1.5%；(f)CCM-35 Clay/PMMA=0.9%；(g)CCM-36 Clay/PMMA=0.6%。

第8圖係粘土/聚電解質/PMMA奈米複合材料之X光分析圖譜，其中CPE/粘土之總電量比為5；(a)CCM-26 Clay/PMMA=0.9%；(b)CCM-25 Clay/PMMA=1.5%；(c)CCM-24 Clay/PMMA=2.2%。

第9圖係粘土/聚電解質/PMMA奈米複合材料之X光分析圖譜，其中CPE/粘土總電量比為7，(a)CCM-46 Clay/PMMA=0.9%；(b)CCM-45 Clay/PMMA=1.5%；(c)CCM-44 Clay/PMMA=2.0%。

第10圖係粘土/聚電解質/PMMA奈米複合材料之X光分析圖譜，其中CPE/粘土之總電量比為5，(a)CCM-22 Clay/PMMA=9.2%；(b)CCM-21 Clay/PMMA=15.4%；(c)CCM-20 Clay/PMMA=30.8%；以及

第11圖係粘土/聚電解質/PMMA奈米複合材料之X-光分析圖譜，其中CPE/Clay總電量比為7，(a)CCM-42 Clay/PMMA=8.8%；(b)CCM-41 Clay/PMMA=14.6%；



五、發明說明 (7)

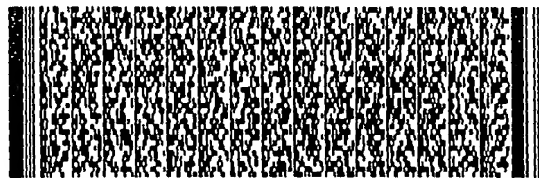
(c)CCM-40 Clay/PMMA=29.2%。

【發明詳細說明】

層狀無機物(以下以黏土為代表物，但並不以此為限)之水溶液與高分子乳液混合凝聚時，由於高分子乳滴與黏土俱帶負電性，二者無法結合共凝聚，因此本發明引入一相反電性之聚電解質，例如陽離子聚電解質(CPE)，藉由黏土在水中完全分散狀態下先與聚電解質結合，其中陽離子聚電解質之帶電量遠大於黏土之陽離子交換當量，因此黏土/陽離子聚電解質之複合體(Complex)帶有多餘正電性。再利用複合體之多餘電性，與帶相反電性之高分子乳液粒子結合，經由"共凝聚"方式，形成分散良好之黏土/聚電解質/高分子之奈米複合材料。

本發明所使用之黏土材料較佳者為在水中帶負電性之層狀矽酸鹽，其陽離子交換當量較佳為 30~200 meq/100g。適用於本發明之黏土材料例如有：硅礬石類黏土(smectite clay)，蛭石(vermiculite)，管狀高嶺土(halloysite)，絹雲母(sericite)、氟化雲母(fluoro-mica)等。硅礬石類黏土(smectite clay)包括：蒙脫土(montmorillonite)，皂土(saponite)，富鋁蒙脫土(beidellite)，矽鐵石(nontronite)，hectorite，stevensite等。氟化雲母可由人工合成，例如可由 90~65wt%之滑石(talc)與10~35wt%之氟化矽、氟化鈉、及氟化鋰其中至少一種，混合加熱製備而成。

聚電解質為一帶有複數個相同電性之官能基的高分

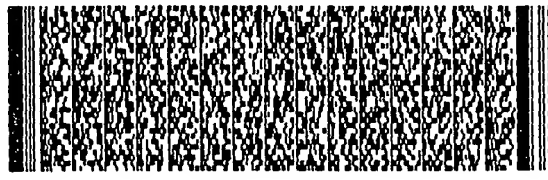
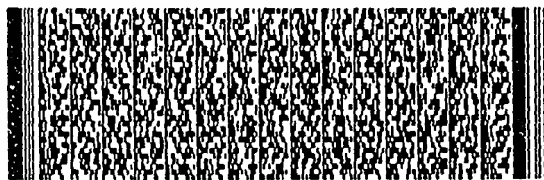


五、發明說明 (8)

子，本發明所用之聚電解質較佳者為陽離子聚電解質，此聚電解質通常含有相對之負電性如鹵離子、醋酸離子、過氯酸離子(perchlorate)等以中和電性。適用於本發明之陽離子聚電解質例如有：聚氯化二丙烯基二甲基銨 (poly(diallyl dimethylammonium chloride))、聚-乙烯基吡啶 (poly(4-vinyl pyridine)) 等。

在本發明所使用之高分子乳液，其中乳化粒子的外圍呈陰電性，因此本發明藉由陽離子聚電解質/黏土複合體多餘的正電性，與高分子乳液粒子，兩者間的庫倫作用力產生共凝聚。適用於本發明之高分子乳液例如有：苯乙烯-丁二烯橡膠、異戊間二烯橡膠、丁二烯橡膠、丙烯腈-丁二烯橡膠、天然橡膠等橡膠乳液。除此之外，本發明亦可使用其他高分子乳液，例如：聚氯乙烯(PVC)、聚苯乙烯(PS)、壓克力系(PMMA)、聚氨基甲酸酯(PU) 等高分子乳液。

在本發明的製備方法中，首先將黏土與聚電解質在"非凝聚狀態下"結合，使聚電解質吸附在黏土上。其方式為：可先將黏土完全分散在水中，再將黏土水溶液緩慢加入攪拌中的聚電解質水溶液中，以降低凝聚的產生。依照本發明，聚電解質的總電量莫耳數(Total electric charge)最好是黏土的1~10倍。之後，將上述黏土/聚電解質混合水溶液加入高分子乳液中，經充分攪拌後加以離心過濾，經水洗及乾燥即可得到一黏土/聚電解質/高分子的奈米複合材料。



五、發明說明 (9)

根據上述方法所製得之奈米高分子複合材料，包括：
(a) 60~99 重量% 高分子基質；(b) 0.5~30 重量% 層狀黏土，
均勻分散於上述高分子基質中；以及(c) 0.5~30 重量% 聚
電解質，與上述黏土帶相反電性而吸附在上述黏土上。層
狀黏土在複合材料中之層距至少大於 2.0 nm，較佳者大於
4.0 nm，或完全脫層分散 (Exfoliation)。

為讓本發明之上述和其他目的、特徵、和優點能更明顯易
懂，下文特舉出較佳實施例，詳細說明如下：

在本發明之實施例及比較例中使用下列試驗原料：

A. 陽離子聚電解質 (Cationic Polyelectrolyte ; CPE)：

聚氯化二丙烯基二甲基銨 (poly(diallyl
dimethylammonium chloride)) 20wt%：分子量：
100,000~200,000

unit： $(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ，單體分子量：161.68

B. 黏土：

kunipia F 蒙脫土

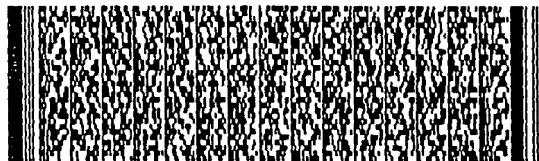
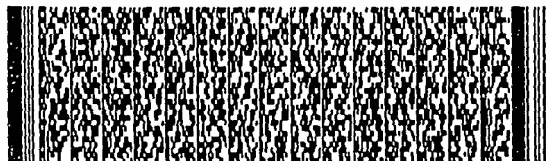
離子交換當量 $\text{CEC} = 115 \text{ meq}/100\text{g}$

表面積 $A = 750 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET Surface Area)

C. SBR 乳液：

粒徑：約 68 nm

Zeta Potential：-31 m volt 帶負電，固含量約 23.5 wt
%



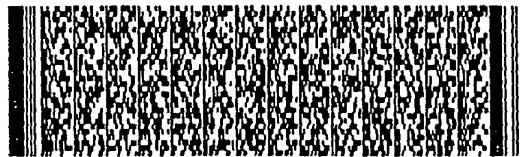
五、發明說明 (10)

D. 壓克力 (PMMA) 乳液：長春樹脂
固含量約 65 wt %

E. 氯化鈣 (CaCl_2) 水溶液
濃度為 2.0 wt % 的水溶液

比較例一：黏土/SBR 直接混合物的製備

取未經處理的黏土(kunipia F)加入水中，調配成濃度為 0.5 wt % 均勻分散的黏土水溶液A，另外將SBR乳液加水調配成固含量為 2.35 wt % 的乳液B，將不同量的黏土水溶液A，倒入於定量的SBR乳液B，攪拌混合，形成均勻乳液，再滴入氯化鈣 (CaCl_2) 水溶液使乳液析出沉澱，經離心機分離水洗乾燥，即可獲得黏土含量不同的黏土/SBR 混合物，其組成列示於表一。而X-ray分析圖譜(第1圖)顯示：不論黏土含量多寡，在 2θ 角度約5.5處有一明顯吸收峰呈現，隨著黏土含量增加，吸收峰強度明顯增強(CCS-110~CCS-116)，依此推算其黏土的層間距離約為1.6 nm。然而，純黏土的X-ray圖譜(第2圖)顯示在 2θ 角度約7.0處有一吸收峰(層間距離推算約為1.2 nm)，兩相比較，顯示在此黏土/SBR直接混合物中的黏土，其層間距離並未被明顯撐開。



五、發明說明 (11)

表 1. 比較例一的黏土/SBR 直接混合物的組成及 X-ray 分析結果

Sample		CCS-110	CCS-111	CCS-112	CCS-113	CCS-114	CCS-115	CCS-116
Clay/H ₂ O ⁽¹⁾	g	60	30	15	8	5	3	2
Clay weight	g	0.3	0.15	0.075	0.032	0.02	0.012	0.008
SBR Latex ⁽²⁾	g	50	50	50	50	50	50	50
SBR weight	g	1.175	1.175	1.175	1.175	1.175	1.175	1.175
CaCl ₂ ⁽³⁾	ml	15	10	6	6	6	6	10
共凝聚物weight	g	1.3	1.16	1.03	1.1	1.08	1.1	1.06
收率	%	88.14%	87.55%	82.40%	91.14%	90.38%	92.67%	89.60%
Clay/SBR 添加量 ⁽⁴⁾	%	25.5	12.8	6.4	2.7	1.7	1.0	0.7
X-ray分析圖								
波峰角度(2 θ)	度	5.40	5.50	5.40	5.40	5.50	5.40	5.50
層距(d-spacing)	(Å)	16.35	16.05	16.35	16.35	16.05	16.35	16.05
波峰強度 (intensity)	(kcps)	26.62	15.42	10.24	4.60	2.19	1.49	0.24

註：

1. Clay/H₂O 溶液係將純黏土(kunipia F)加入水中，調配成濃度為 0.5 wt % 均勻分散的黏土水溶液。
2. SBR 乳液係將高濃度的 SBR 乳液加水調配成固含量為 2.35 wt % 的乳液。
3. CaCl₂ 溶液為濃度為 2.0 wt % 的水溶液。
4. Clay/SBR 添加量係 Clay 重量對 SBR 重量的比值。

實施例1：黏土/聚電解質/SBR 奈米複合材料的製備

(a) 黏土/聚電解質水溶液的配製

配製黏土的水溶液A，取5 g的黏土(Kunipia F)均勻分散於1000 g的水中；另外將陽離子聚電解質(CPE)調配成約2 wt %濃度的聚電解質水溶液B。將定量的黏土水溶液A加入於聚電解質水溶液中B，配製成黏土/聚電解質水溶液C，其中聚電解質總電量莫耳數為黏土總電量莫耳數(即離子交換當量)的5倍或7倍。取部分的溶液C經離心機離心過濾乾燥後，以X-ray分析估計黏土的層間距離，顯示以CPE處理黏土後，黏土的層間距離從純黏土的1.22



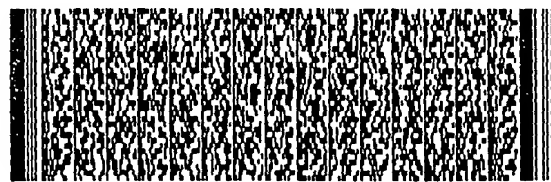
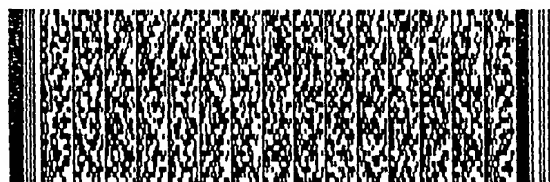
五、發明說明 (12)

nm 擴展至2.10 nm (第2圖)，以此可證明陽離子聚電解質插層嵌入到黏土層間。

(b) 黏土/聚電解質/SBR 奈米複合材料的製備

將上述(a)之黏土/聚電解質水溶液C，依表二、三所示各組成之預定添加量，倒入攪拌中的SBR乳液，形成均勻狀乳液，經高速離心機離心分離、水洗、乾燥即可獲得黏土含量不同的奈米複合材料。

X-ray 的分析圖譜(第3、4圖)顯示：當黏土含量低時(<10 wt%，如表二的 Sample CCS-95、CCS-94、CCS-93；表三的CCS-103、CCS-104、CCS-106)，X-ray 的 2θ 角在2至10度間無明顯的吸收峰呈現，顯示大部分的黏土層幾乎已被完全撐開，均勻分散於SBR基材中，由此可證明聚電解質的存在，確實可增進黏土在SBR中的分散；當黏土含量增加時(表二之CCS-92、CCS-91、CCS-90；表三之CCS-102、CCS-101、CCS-100)，X-ray 分析圖譜(第5、6圖)顯示： 2θ 角約在4.0至4.3處(圖五)，或3.2至3.9處(第6圖)尚有微弱的吸收峰呈現，隨著黏土含量增加，此吸收峰強度亦明顯增強，但與比較例一相比，此吸收峰位置前移，比較例一之黏土/SBR直接混合物的波峰出現在5.5附近，而本實施例則在3.2~4.3間，顯示黏土的層間距離在本實施例中仍大於比較例一，且兩者在相近的黏土含量時，本實施例的波峰強度明顯的相對微弱，故此吸收峰在本實施例僅表示尚有一小部分黏土的層



五、發明說明 (13)

間是被插層分散開而已。比較第5圖與第6圖，前者的聚電解質總電量莫耳數為黏土總電量莫耳數的5倍，而後者為7倍，但後者(第6圖)的吸收峰較不明顯，此結果再度顯現聚電解質增進黏土在SBR中分散的效果。

表二、黏土/聚電解質/SBR 奈米複合材料的組成及分析
(CPE/Clay 總電量比為5)

Sample		CCS-90	CCS-91	CCS-92	CCS-93	CCS-94	CCS-95
CCH-01(1/5) ⁽¹⁾	G	100	50	30	15	7	5
Clay weight	G	0.4	0.2	0.12	0.06	0.028	0.02
CPE weight	G	0.37	0.185	0.111	0.0555	0.0259	0.0185
SBR Latex ⁽²⁾	G	50	50	50	50	50	50
SBR weight	G	1.175	1.175	1.175	1.175	1.175	1.175
共凝聚物weight	G	1.42	0.99	0.96	1.12	0.9	1
收率	%	73.0%	63.5%	68.3%	86.8%	73.2%	82.4%
Clay/SBR 添加量 ⁽³⁾	%	34.04	17.02	10.21	5.11	2.38	1.70
X-ray分析圖							
波峰角度(2θ)	度	4.00	4.00	4.30	~	~	~
層距(d-spacing)	(Å)	22.07	22.07	20.53	~	~	~
波峰強度 (intensity)	(kcps)	2.39	1.73	0.93	~	~	~

註：

1. CCH-01(1/5)溶液係將濃度為0.5 wt%均勻分散的黏土水溶液，倒入濃度為2.0 wt%的CPE水溶液中所調配的溶液，即實施例一中的溶液C，其中黏土濃度為0.40 wt%，CPE濃度為0.37 wt%。
2. SBR乳液係將高濃度的SBR乳液加水調配成固含量為2.35 wt%的乳液。
3. Clay/SBR添加量係Clay重量對SBR重量的比值。



五、發明說明 (14)

表 三、 黏土/聚電解質/SBR 奈米複合材料的組成及分析
(CPE/ Clay 總電量比為 7)

Sample		CCS-100	CCS-101	CCS-102	CCS-103	CCS-104	CCS-105	CCS-106
CCH-02(1/7) ⁽¹⁾	G	100	50	30	15	7	5	3
Clay weight	G	0.38	0.19	0.114	0.057	0.0266	0.019	0.0114
CPE weight	G	0.49	0.245	0.147	0.0735	0.0343	0.0245	0.0147
SBR Latex ⁽²⁾	G	50	50	50	50	50	50	50
SBR weight	G	1.175	1.175	1.175	1.175	1.175	1.175	1.175
共凝聚物weight	G	1.36	1.09	0.86	0.84	0.87	0.9	1.01
收率	%	66.5%	67.7%	59.9%	64.3%	70.4%	73.9%	84.1%
Clay/SBR 添加量 ⁽³⁾	%	32.34	16.17	9.70	4.85	2.26	1.62	0.97
X-ray分析圖								
波峰角度(2 θ)	度	3.90	3.20	4.10	~	~	~	~
層距(d-spacing)	(Å)	22.63	27.58	21.53	~	~	~	~
波 峰 強 度 (intensity)	(kcps)	0.95	1.08	0.43	~	~	~	~

註：

1. CCH-02(1/7)溶液係將濃度為 0.5 wt%均勻分散的黏土水溶液，倒入濃度為 2.0 wt%的 CPE 水溶液中所調配的溶液，即實施例一中的溶液 C，其中黏土濃度為 0.38 wt%，CPE 濃度為 0.49 wt%。
2. SBR 乳液係將高濃度的 SBR 乳液加水調配成固含量為 2.35 wt %的乳液。
3. Clay/SBR 添加量係 Clay 重量對 SBR 重量的比值。

比較例 2：黏土/壓克力直接混合物的製備

取未經處理的黏土加入於水中，調配成濃度為 0.5 wt % 均勻分散的黏土水溶液 A，另外將壓克力乳液加水調配成固含量濃度為 2.6 wt % 的乳液 B，將不同量黏土水溶液 A，倒入於定量的壓克力乳液 B，攪拌混合，形成均勻狀乳液，再滴入氯化鈣水溶液將乳液沉澱析出，經離心分離乾燥即可獲得黏土含量不同的黏土/壓克力的直接混合物，



五、發明說明 (15)

其組成列示於表四，而其X-ray分析圖譜（第7圖）顯示：不論黏土含量多寡，在 2θ 角度約在6.6至7.2處有一明顯吸收峰呈現，推算其黏土之層間距離約為1.2 nm，隨著黏土含量增加，此吸收峰強度更為明顯（CCM-30~CCM-36）；與純黏土的X-ray分析圖譜比較（第2圖），純黏土在 2θ 角度約7.0處出現吸收峰（層間距離約1.2 nm），顯示在黏土/壓克力的直接混合物中，大部分的黏土層並未被明顯撐開。

表四、比較例二之黏土/PMMA直接混合物的組成及其X-ray分析結果

Sample		CCM-30	CCM-31	CCM-32	CCM-33	CCM-34	CCM-35	CCM-36
Clay/H ₂ O ⁽¹⁾	g	60	30	15	8	5	3	2
Clay weight	g	0.3	0.15	0.075	0.032	0.02	0.012	0.008
PMMA Latex ⁽²⁾	g	50	50	50	50	50	50	50
PMMA weight	g	1.300	1.300	1.300	1.300	1.300	1.300	1.300
CaCl ₂ ⁽³⁾	ml	15	15	15	11	11	10	10
共凝聚物weight	g	1.09	1.07	1.09	0.41	0.98	0.93	0.9
收率	%	68.13%	73.79%	79.27%	30.78%	74.24%	70.88%	68.81%
Clay/PMMA 添加量 ⁽⁴⁾	%	23.08	11.54	5.77	2.46	1.54	0.92	0.62
X-ray分析圖								
波峰角度(2θ)	度	7.20	7.10	7.10	7.10	6.90	6.60	6.60
層距(d-spacing)	(Å)	12.27	12.44	12.44	12.44	12.80	13.38	13.38
波峰強度 (intensity)	(kcps)	16.09	25.82	14.69	6.52	4.64	1.67	2.15

註：

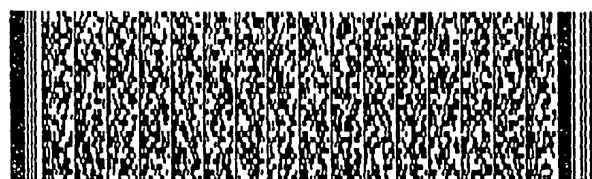
1. Clay/H₂O溶液係將純黏土(kunipia F)加入水中，調配成濃度為0.5 wt % 均勻分散的黏土水溶液。
2. PMMA乳液係將高濃度的PMMA乳液加水調配成固含量為2.60 wt %的乳液。
3. CaCl₂溶液為濃度為2.0 wt %的水溶液。
4. Clay/SBR添加量係Clay重量對SBR重量的比值。



實施例二：黏土/聚電解質/PMMA 奈米複合材料的製備

製備的步驟如『實施例一』所述，取表五、六所示之預定添加的黏土/聚電解質水溶液，加入於定量的PMMA乳液中，攪拌混合，形成均勻狀乳液，經高速離心分離、水洗、乾燥即可獲得黏土含量不同的奈米黏土/PMMA複合材料。

X-ray的分析圖譜(第8、9圖)顯示：當黏土含量低時(<10 wt%，如表五的 Sample CCM-24、CCM-25、CCM-26；表六的CCM-44、CCM-45、CCM-46)，X-ray的 2θ 角在2至10度間無明顯的吸收峰呈現，顯示大部分的黏土層幾乎已被完全撐開，均勻分散於PMMA基材中，由此可證明聚電解質的存在，確實可增進黏土在PMMA中的分散；當黏土含量增加時(表五之CCM-22、CCM-21、CCM-20；表六之CCM-42、CCM-41、CCM-40)，X-ray分析圖譜(第10、11圖)顯示： 2θ 角約在4.0至4.3處(第10圖)，或3.2至3.9處(第11圖)尚有微弱的吸收峰呈現，隨著黏土含量增加，此吸收峰強度亦明顯增強，但與比較例二相比，此吸收峰位置前移，比較例二之黏土/PMMA直接混合物的波峰出現在6.6至7.2處，而本實施例則在3.2~4.3間，顯示黏土的層間距離在本實施例中仍大於比較例二，且兩者在相近的黏土含量時，本實施例的波峰強度明顯的相對微弱，故此吸收峰在本實施例中僅表示尚有一小部分黏土的層間是被插層分散開而已。比較第10圖與第11圖，前者的聚電



五、發明說明 (17)

解質總電量莫耳數為黏土總電量莫耳數的5倍，而後者為7倍，但後者(圖十一)的吸收峰較不明顯，此結果再度顯現聚電解質增進黏土在PMMA中分散的效果。

表五、黏土/聚電解質/PMMA 奈米複合材料的組成及分析

(CPE/ Clay 總電量比為5)

Sample		CCM-20	CCM-21	CCM-22	CCM-24	CCM-25	CCM-26
CCH-01 (1/5) ⁽¹⁾	G	100	50	30	7	5	3
Clay weight	g	0.4	0.2	0.12	0.028	0.02	0.012
CPE weight	g	0.37	0.185	0.111	0.0259	0.0185	0.0111
PMMA Latex ⁽²⁾	g	50	50	50	50	50	50
PMMA weight	g	1.300	1.300	1.300	1.300	1.300	1.300
共凝聚物weight	g	1.3	1.59	1.02	0.8	0.58	0.86
收率	%	62.80%	94.36%	66.62%	59.09%	43.33%	65.00%
Clay/PMMA 添加量 ⁽³⁾	%	30.77	15.38	9.23	2.15	1.54	0.92
X-ray分析圖							
波峰角度(2 θ)	度	4.10	4.20	3.50	~	~	~
層距(d-spacing)	(Å)	21.53	21.02	25.22	~	~	~
波峰強度 (intensity)	(kcps)	3.29	3.50	1.42	~	~	~

註：

1. CCH-01(1/5)溶液係將濃度為0.5 wt%均勻分散的黏土水溶液，倒入於濃度為2.0 wt%的CPE水溶液中所調配的溶液，其中黏土濃度為0.40 wt%，CPE濃度為0.37 wt%，CPE/ Clay 總電量比為5。
2. PMMA 乳液係將高濃度的PMMA乳液加水調配成固含量為2.60 wt %的乳液。
3. Clay/PMMA 添加量係Clay重量對PMMA重量的比值。



五、發明說明, (18)

表六、黏土/聚電解質/PMMA 奈米複合材料的組成及分析

(CPE/ Clay 總電量比為 7)

Sample		CCM-40	CCM-41	CCM-42	CCM-44	CCM-45	CCM-46
CCH-02(1/7) ⁽¹⁾	g	100	50	30	7	5	3
Clay weight	g	0.38	0.19	0.114	0.0266	0.019	0.0114
CPE weight	g	0.49	0.245	0.147	0.0343	0.0245	0.0147
PMMA Latex ⁽²⁾	g	50	50	50	50	50	50
PMMA weight	g	1300	1300	1300	1300	1300	1300
共凝聚物weight	g	1.71	1.52	0.92	0.92	0.78	0.5
收率	%	78.80%	87.61%	58.94%	67.60%	58.06%	37.70%
Clay/PMMA 添加量 ⁽³⁾	%	29.23	14.62	8.77	2.05	1.46	0.88
X-ray分析圖							
波峰角度(2 θ)	度	3.60	4.00	3.80	~	~	~
層距(d-spacing)	(Å)	24.52	22.07	23.23	~		
波峰強度 (intensity)	(kcps)	0.65	128	181	~		

註：

1. CCH-02 (1/7)溶液係將濃度為 0.5 wt%均勻分散的黏土水溶液，倒入於濃度為 2.0 wt%的 CPE 水溶液中所調配的溶液，其中黏土濃度為 0.38 wt%，CPE 度為 0.49 wt% wt%，CPE/ Clay 總電量比為 7。
2. PMMA 乳液係將高濃度的 PMMA 乳液加水調配成固含量為 2.60 wt %的乳液。
3. Clay/PMMA 添加量係 Clay 重量對 PMMA 重量的比值。

對照以上之比較例與實施例，顯然可見藉由本案所揭示之創意，藉助聚電解質(CPE)的功效，以"共凝集"簡易製程方式，即可製備黏土均勻分散的奈米複合材料。雖然本發明已經前述實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作各種更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。



六、申請專利範圍

1. 一種奈米高分子複合材料，包括：

60~99 重量百分比之高分子基質；

0.5~30 重量百分比之層狀無機材料，均勻分散於上述高分子基質中；以及

0.5~30 重量百分比之聚電解質，與上述層狀無機材料帶相反電性而吸附在上述層狀無機材料上。

2. 如申請專利範圍第1項所述之奈米高分子複合材料，其中該高分子基質係擇自下列所組成之族群：苯乙烯-丁二烯橡膠、異戊間二烯橡膠、丁二烯橡膠、丙烯腈-丁二烯橡膠、天然橡膠、聚氯乙烯(PVC)、聚苯乙烯(PS)、壓克力系(PMMA)、聚氨基甲酸酯(PU)，及前述之混合。

3. 如申請專利範圍第2項所述之奈米高分子複合材料，其中該高分子基質的原始狀態為乳液。

4. 如申請專利範圍第3項所述之奈米高分子複合材料，其中該乳液為苯乙烯-丁二烯橡膠乳液及壓克力乳液。

5. 如申請專利範圍第1項所述之奈米高分子複合材料，其中該層狀無機材料係擇自黏土，且其陽離子交換當量為30~200 meq/100g。

6. 如申請專利範圍第5項所述之奈米高分子複合材料，其中該層狀黏土係擇自下列所組成之族群：硅礬石類黏土(smectite clay)、蛭石(vermiculite)、管狀高嶺土(halloysite)、絹雲母(sericite)、以及氟化雲母(fluoro-mica)。



六、申請專利範圍

7. 如申請專利範圍第6項所述之奈米高分子複合材料，其中該硅礬石類黏土係擇自下列所組成之族群：蒙脫土(montmorillonite)、皂土(saponite)、富鋁蒙脫土(beidellite)、矽鐵石(nontronite)、hectorite、以及stevensite。

8. 如申請專利範圍第1項所述之奈米高分子複合材料，其中該聚電解質為陽離子聚電解質。

9. 如申請專利範圍第8項所述之奈米高分子複合材料，其中該陽離子聚電解質係擇自下列所組成之族群：聚氯化二丙烯基二甲基銨(poly(diallyl dimethylammonium chloride))、聚-乙烷基吡啶(poly(4-vinyl pyridine))、以及前述之混合。

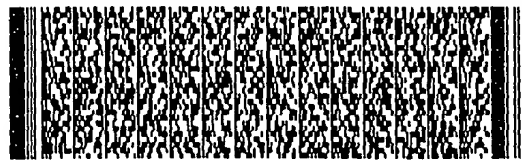
10. 如申請專利範圍第9項所述之奈米高分子複合材料，其中該聚電解質的總電量莫耳數是該層狀無機材料的1至10倍。

11. 一種奈米高分子複合材料的製造方法，包括下列步驟：

(a) 將一層狀無機材料水溶液與聚電解質水溶液混合得到一混合液，該聚電解質帶有與層狀無機材料相反且過量之電性，使聚電解質吸附在層狀無機材料上；以及

(b) 將該混合液與一高分子乳液混合，該高分子乳液帶有與(a)之聚電解質相反的電性，藉由共凝聚製程形成一層狀無機材料/聚電解質/高分子奈米複合材料。

12. 如申請專利範圍第11項所述之奈米高分子複合材料的



六、申請專利範圍

製造方法，其中所述之水溶液包括有機溶劑者。

13. 如申請專利範圍第11項所述之奈米高分子複合材料之製造方法，其中該高分子係擇自下列所組成之族群：苯乙烯-丁二烯橡膠、異戊間二烯橡膠、丁二烯橡膠、丙烯腈-丁二烯橡膠、天然橡膠、聚氯乙烯(PVC)、聚苯乙烯(PS)、壓克力系(PMMA)、聚氨基甲酸酯(PU)，及前述之混合。

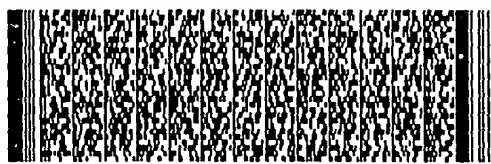
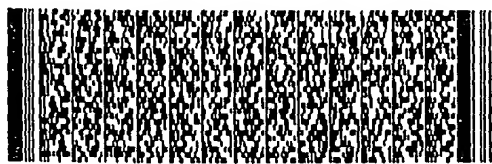
14. 如申請專利範圍第13項所述之奈米高分子複合材料之製造方法，其中該高分子乳液為苯乙烯-丁二烯橡膠乳液及壓克力乳液。

15. 如申請專利範圍第11項所述之奈米高分子複合材料之製造方法，其中該層狀無機材料係擇自黏土，且其陽離子交換當量為30~200 meq/100g。

16. 如申請專利範圍第15項所述之奈米高分子複合材料之製造方法，其中該層狀黏土係擇自下列所組成之族群：硅礬石類黏土(smectite clay)、蛭石(vermiculite)、管狀高嶺土(halloysite)、絹雲母(sericite)、以及氟化雲母(fluoro-mica)。

17. 如申請專利範圍第16項所述之奈米高分子複合材料之製造方法，其中該硅礬石類黏土係擇自下列所組成之族群：蒙脫土(montmorillonite)、皂土(saponite)、富鋁蒙脫土(beidellite)、矽鐵石(nontronite)、hectorite、以及stevensite。

18. 如申請專利範圍第11項所述之奈米高分子複合材



六、申請專利範圍

料之製造方法，其中該聚電解質為陽離子聚電解質。

19. 如申請專利範圍第18項所述之奈米高分子複合材料之製造方法，其中該陽離子聚電解質係擇自下列所組成之族群：聚氯化二丙烯基二甲基銨 (poly(diallyl dimethylammonium chloride))、聚-乙烯基吡啶 (poly(4-vinyl pyridine))、以及前述之混合。

20. 如申請專利範圍第9項所述之奈米高分子複合材料之製造方法，其中該聚電解質的總電量莫耳數是該層狀無機材料的1至10倍。



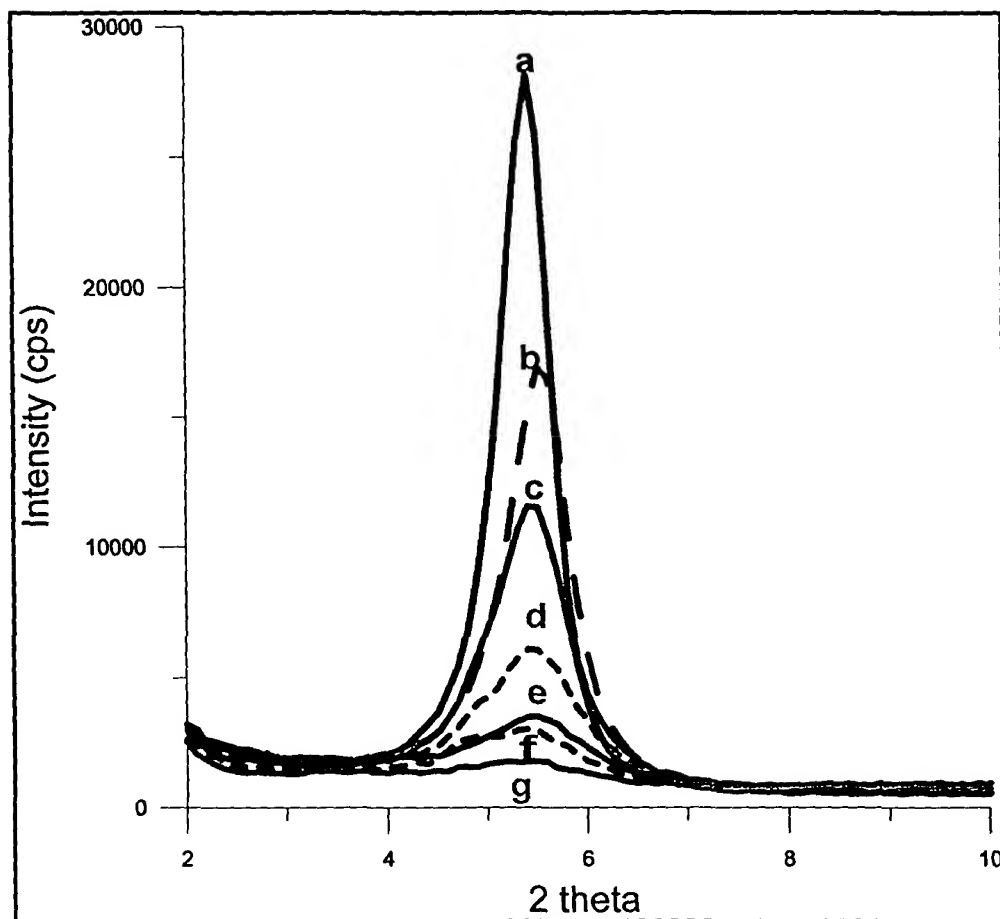
圖 一 黏土/SBR 直接混合物的 X-ray 分析圖譜：(a)CCS-110

Clay/SBR=25% ； (b)CCS-111 Clay/SBR=12.8% ； (c)CCS-112

Clay/SBR=6.4% ； (d)CCS-113 Clay/SBR=2.7% ； (e)CCS-114

Clay/SBR=1.7% ； (f)CCS-115 Clay/SBR=1.0% ； (g)CCS-116

Clay/SBR=0.7%



圖三 黏土/聚電解質/SBR 奈米複合材料的 X-ray 分析圖譜 (CPE/Clay
總電量比為 5) : (a)CCS-95 Clay/SBR=1.7% ; (b)CCS-94
Clay/SBR=2.4% ; (c)CCS-93 Clay/SBR=5.1%

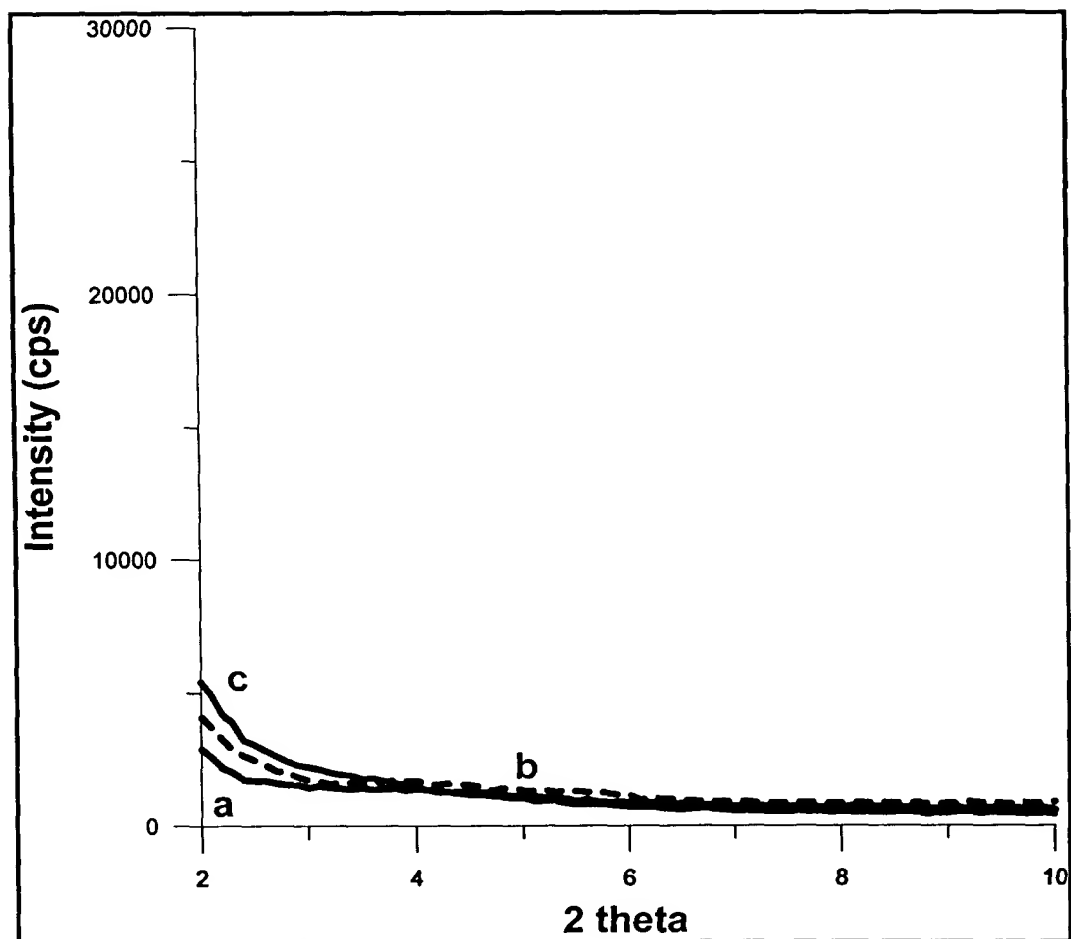
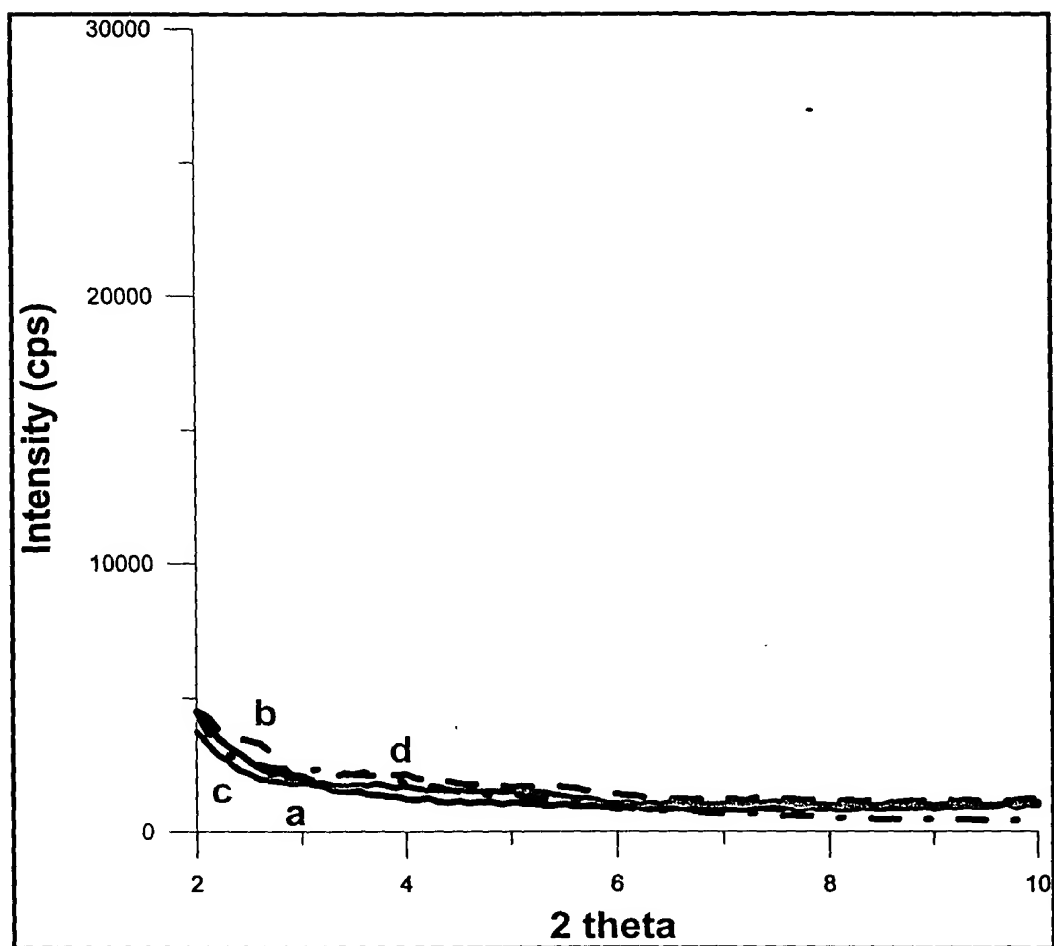
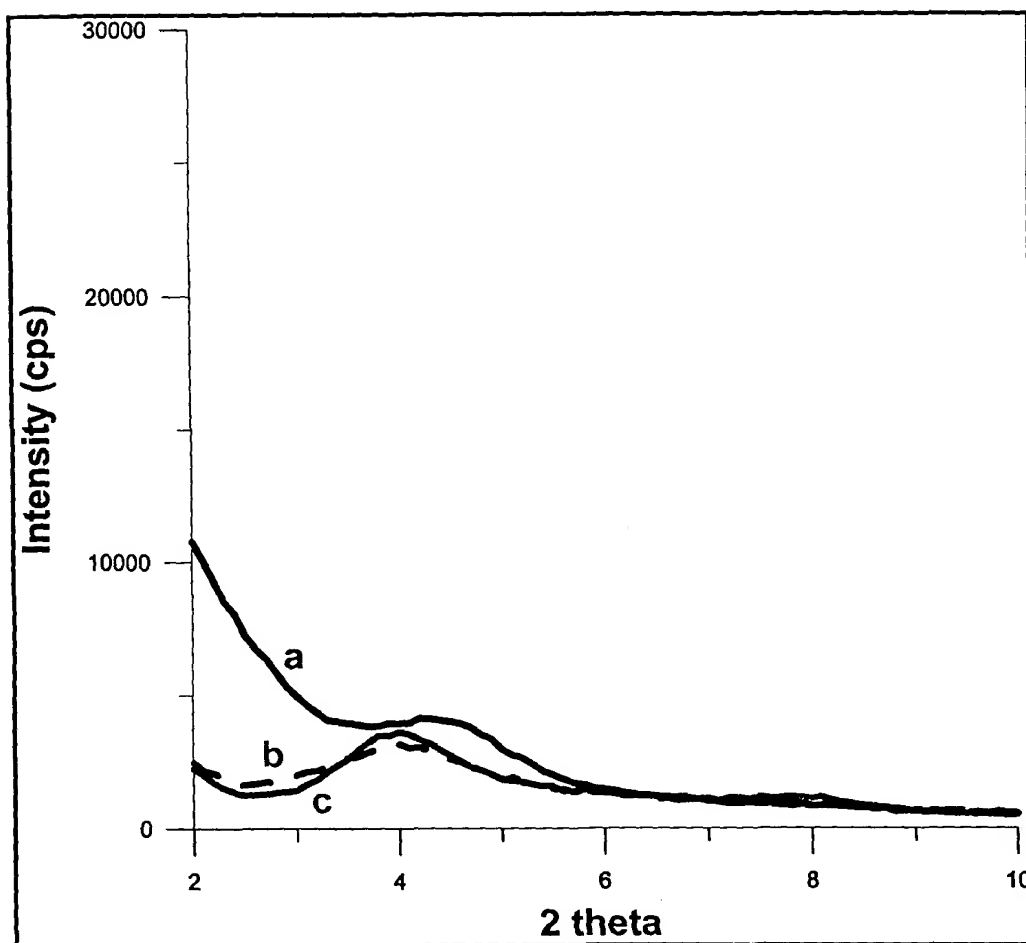


圖 四 黏土/聚電解質/SBR 奈米複合材料的 X-ray 分析圖譜 (CPE/Clay
總電量比為 7) : (a)CCS-106 Clay/SBR=1.0% ; (b)CCS-105
Clay/SBR=1.6% ; (c)CCS-104 Clay/SBR=2.3% ; (c)CCS-103
Clay/SBR=4.8%



圖五 黏土/聚電解質/SBR 奈米複合材料的 X-ray 分析圖譜 (CPE/Clay
總電量比為 5) : (a)CCS-92 Clay/SBR=10.2% ; (b)CCS-91
Clay/SBR=17.0% ; (d)CCS-90 Clay/SBR=34.0%



圖六 黏土/聚電解質/SBR 奈米複合材料的 X-ray 分析圖譜 (CPE/Clay
總電量比為 7) : (a)CCS-102 Clay/SBR=9.7% ; (b)CCS-101
Clay/SBR=16.2% ; (c)CCS-100 Clay/SBR=32.3%

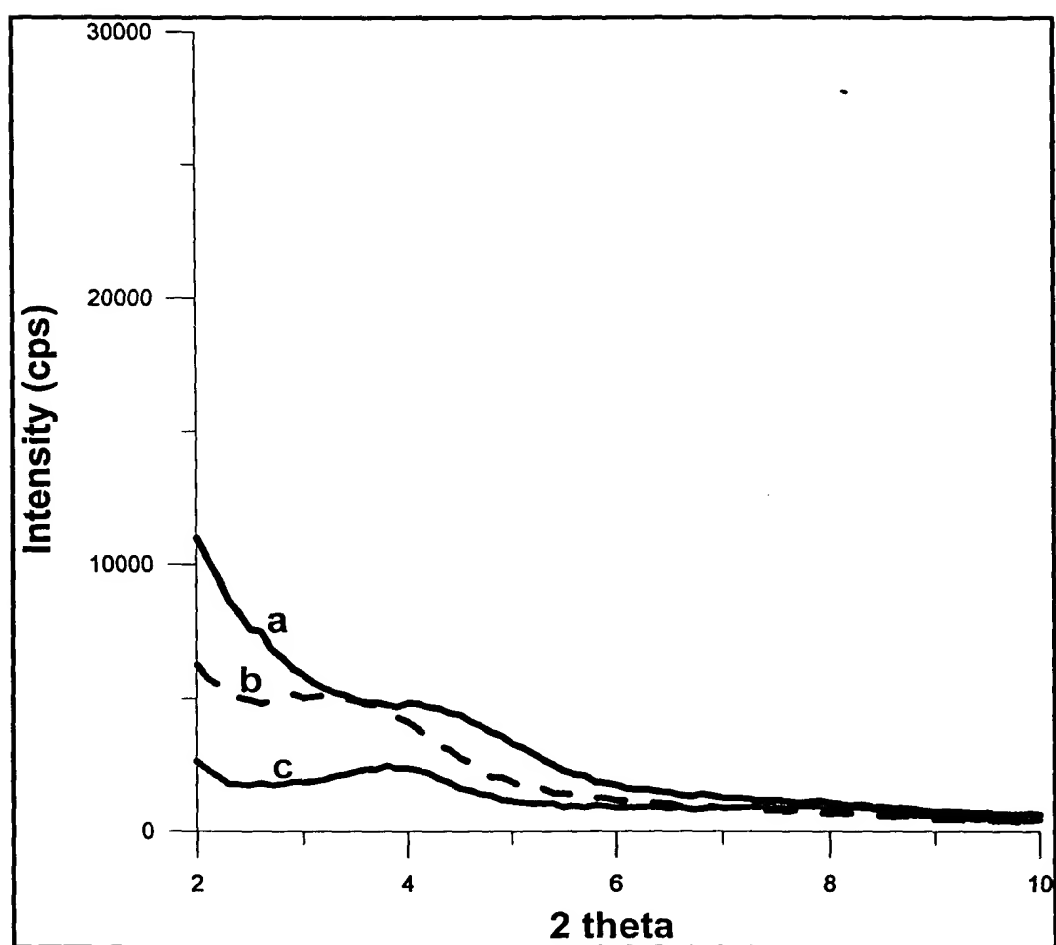


圖 七 黏土/壓克力直接混合物的 X-ray 分析圖譜：(a)CCM-30
Clay/PMMA=23.1% ； (b) CCM-31 Clay/PMMA=11.5% ； (c) CCM-32
Clay/PMMA=5.8% ； (d) CCM-33 Clay/PMMA=2.5% ； (e) CCM-34
Clay/PMMA=1.5% ； (f) CCM-35 Clay/PMMA=0.9% ； (g) CCM-36
Clay/PMMA=0.6%

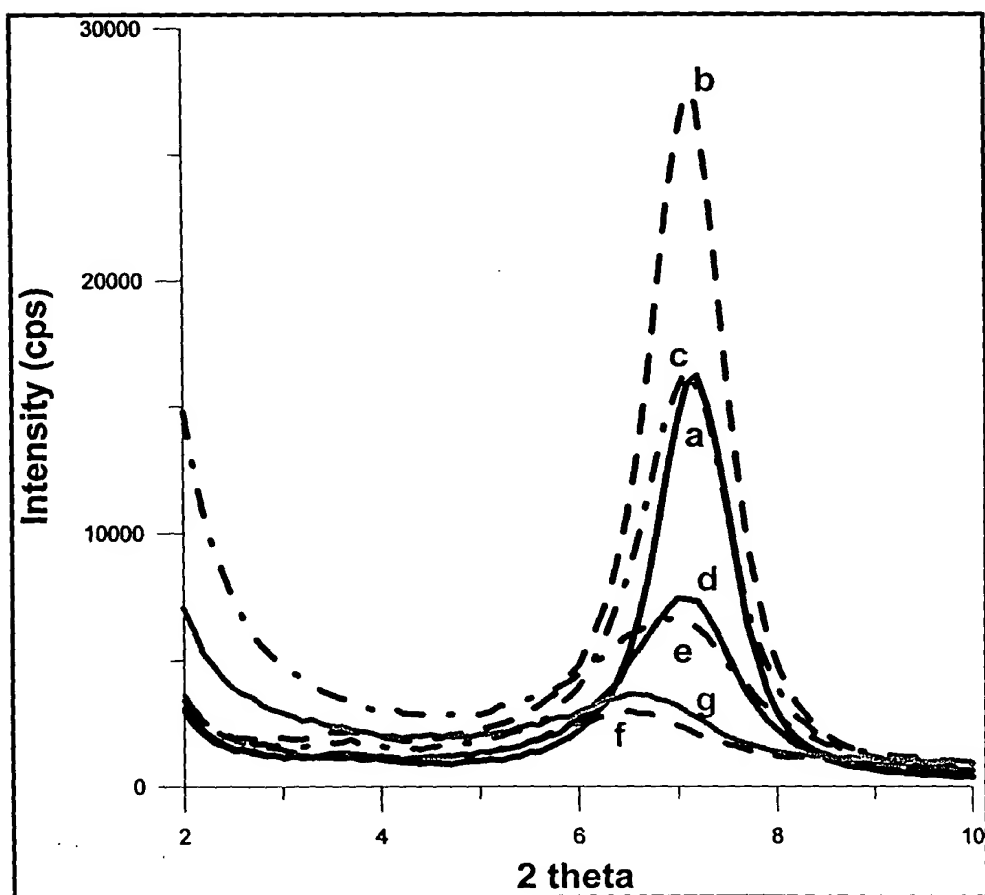


圖 八 黏土/聚電解質/PMMA 奈米複合材料的 X-ray 分析圖譜(CPE/Clay
總電量比為 5) : (a)CCM-26 Clay/PMMA=0.9% ; (b) CCM-25
Clay/PMMA=1.5% ; (c) CCM-24 Clay/PMMA=2.2%

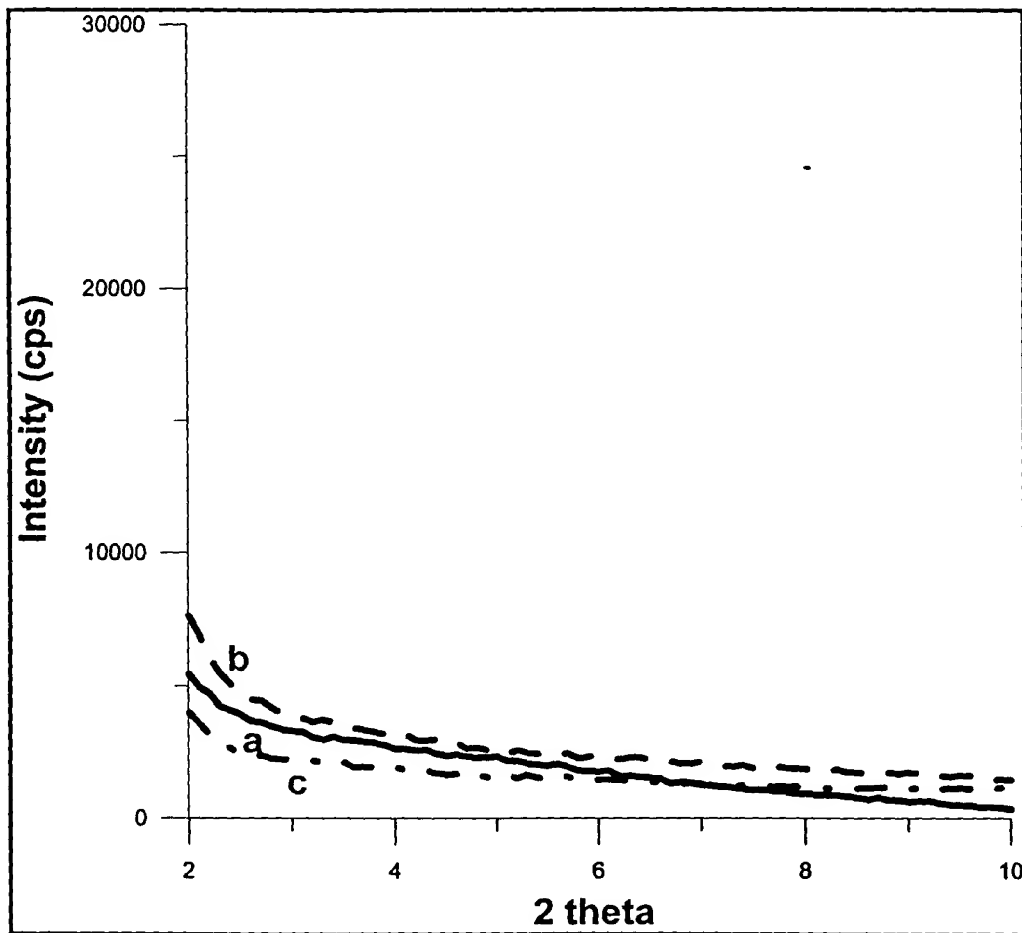


圖 九 黏土/聚電解質/PMMA 奈米複合材料的 X-ray 分析圖譜 (CPE/Clay
總電量比為 7) : (a)CCM-46 Clay/PMMA=0.9% ; (b) CCM-45
Clay/PMMA=1.5% ; (c) CCM-44 Clay/PMMA=2.0%

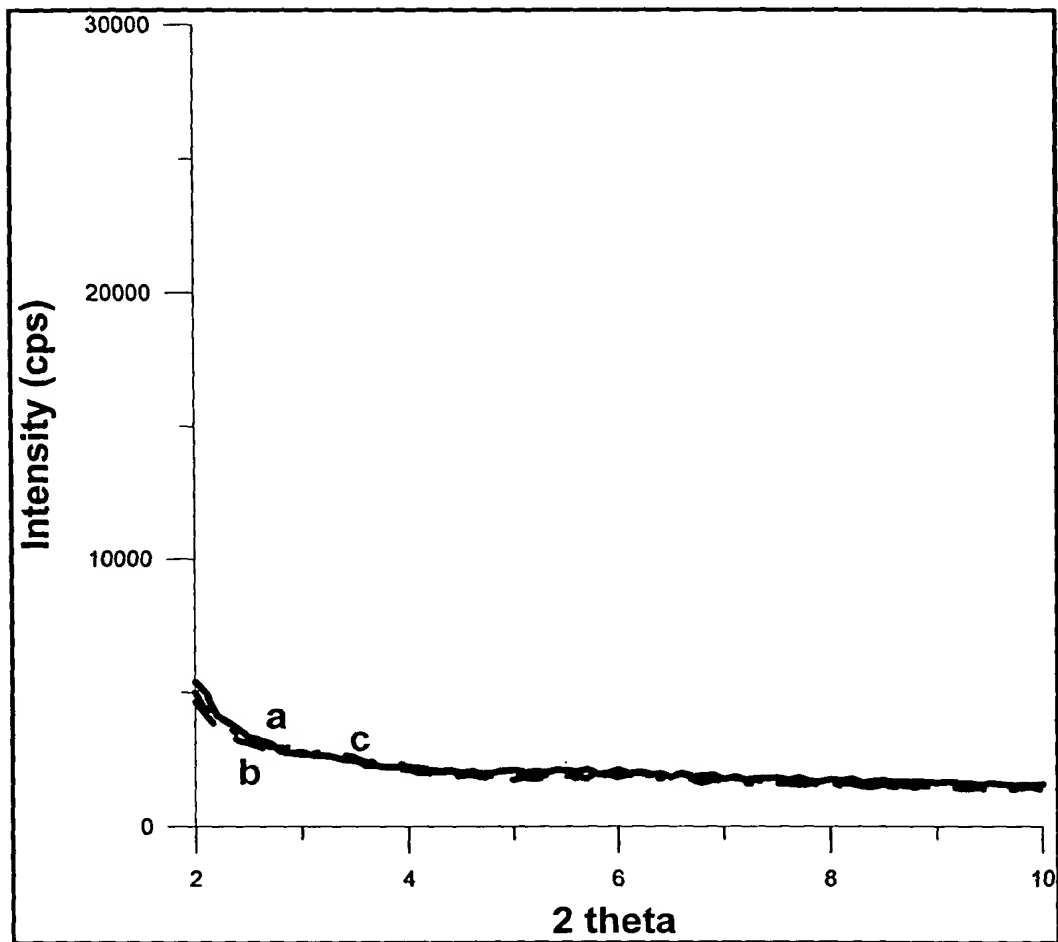


圖 十 黏土/聚電解質/PMMA 奈米複合材料的 X-ray 分析圖譜 (CPE/Clay
總電量比為 5) : (a)CCM-22 Clay/PMMA=9.2% ; (b) CCM-21
Clay/PMMA=15.4% ; (c) CCM-20 Clay/PMMA=30.8%

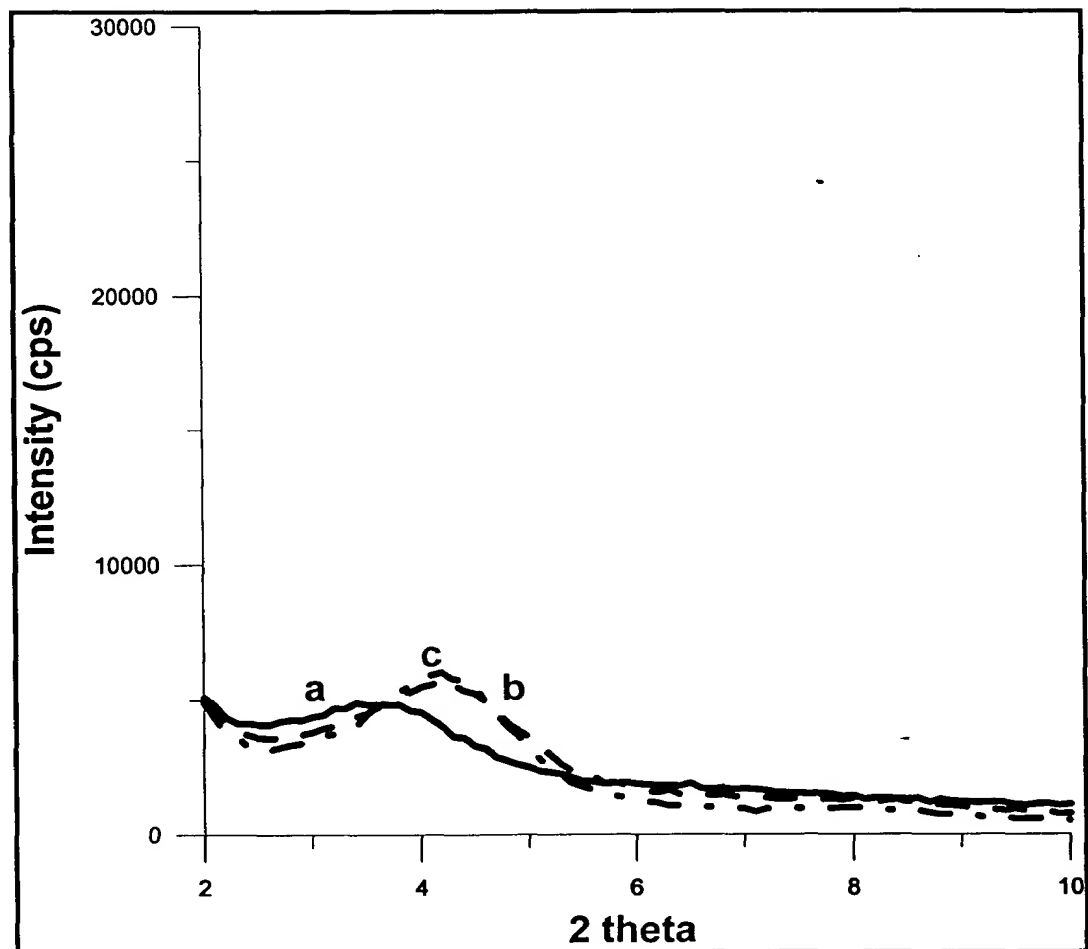
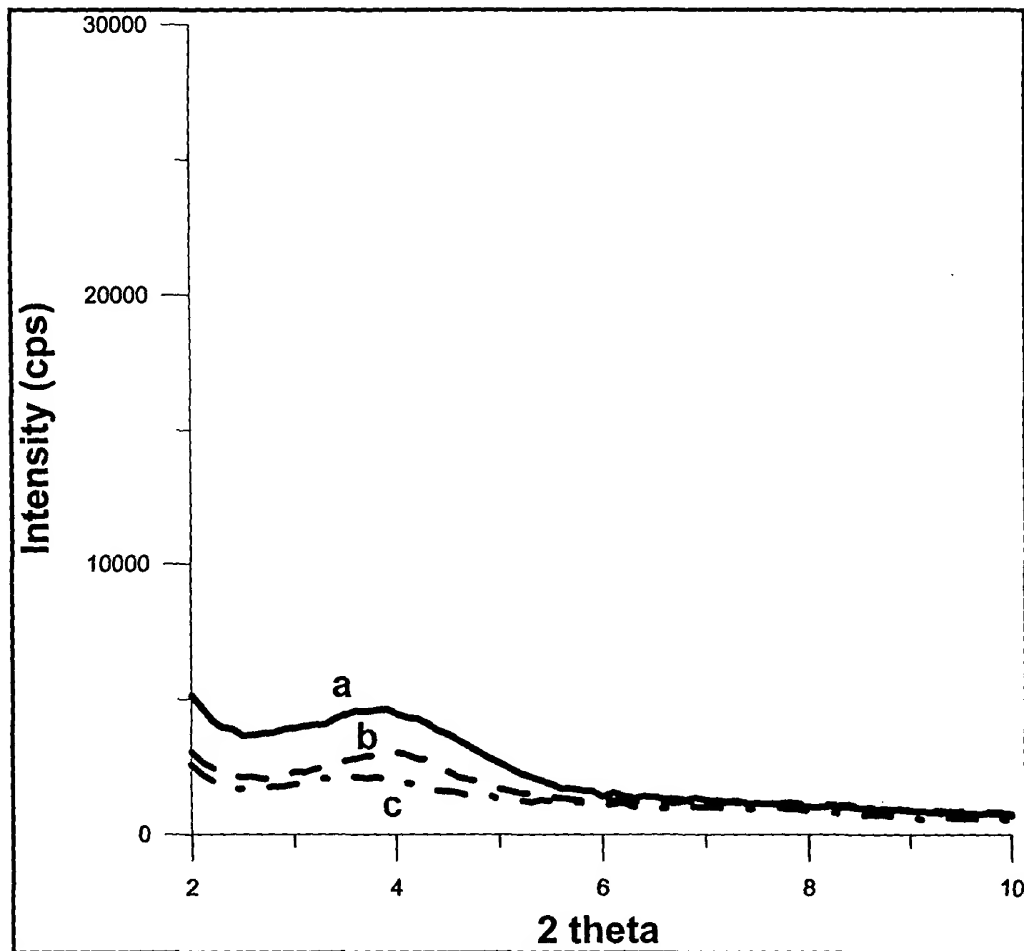
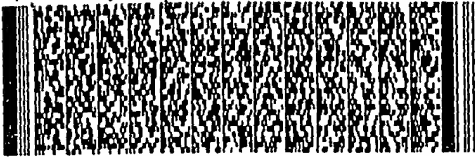


圖 十一 黏土/聚電解質/PMMA 奈米複合材料的 X-ray 分析圖譜

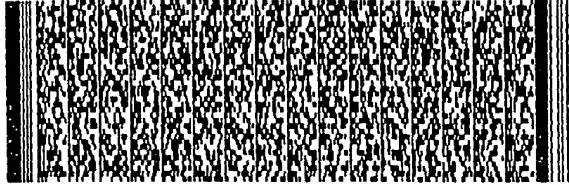
(CPE/Clay 總電量比為 7): (a)CCM-42 Clay/PMMA=8.8%; (b) CCM-41
Clay/PMMA=14.6%; (c) CCM-40 Clay/PMMA=29.2%



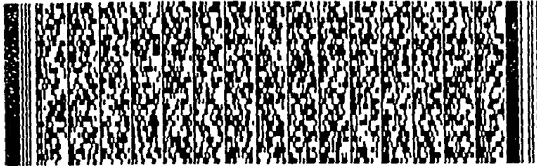
第 1/25 頁



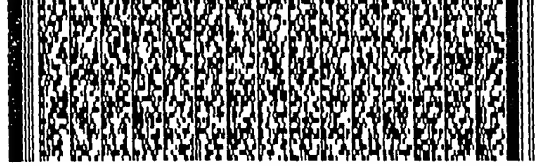
第 2/25 頁



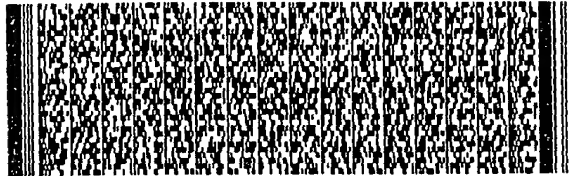
第 4/25 頁



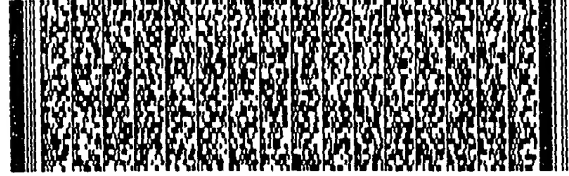
第 4/25 頁



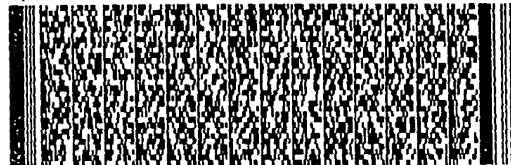
第 5/25 頁



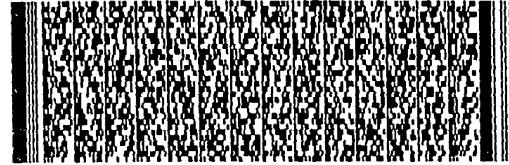
第 5/25 頁



第 6/25 頁



第 6/25 頁



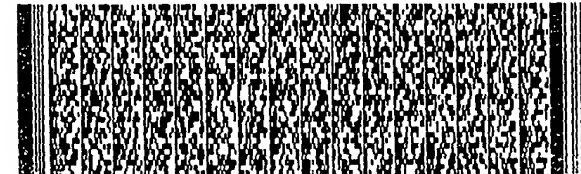
第 7/25 頁



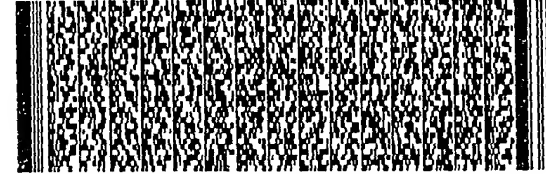
第 7/25 頁



第 8/25 頁



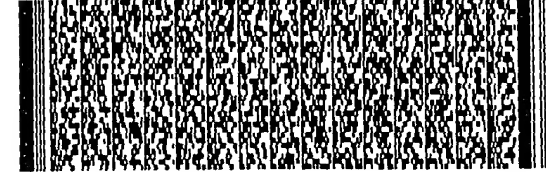
第 9/25 頁



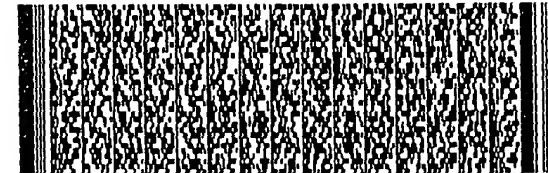
第 10/25 頁



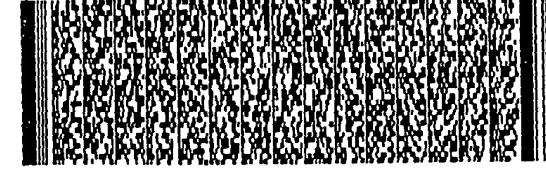
第 10/25 頁



第 11/25 頁




第 11/25 頁





A large, dense, black and white abstract pattern, possibly a high-resolution scan of a textured surface or a complex digital artifact. The pattern consists of numerous small, irregular, and interconnected shapes, creating a complex, almost cellular or crystalline appearance. The overall effect is one of intense visual noise and texture, with no discernible text or recognizable objects.

A large, dense, black and white abstract pattern, possibly a high-resolution scan of a textured surface or a complex digital graphic. The pattern consists of numerous small, irregular black shapes and lines scattered across a white background, creating a complex, noisy texture. The overall effect is reminiscent of a high-contrast, grainy image or a heavily textured surface.

A large, dense, black and white photograph of a textured surface, possibly a book cover or a piece of fabric, showing a complex, repeating pattern of small, dark, irregular shapes against a lighter background. The texture is highly detailed and appears to be a close-up of a material with a woven or printed pattern. The overall effect is one of a highly textured, almost abstract surface.



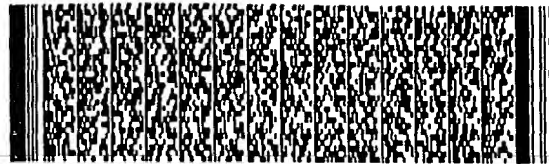
1
 2
 3
 4
 5
 6
 7
 8
 9
 10
 11
 12
 13
 14
 15
 16
 17
 18
 19
 20
 21
 22
 23
 24
 25
 26
 27
 28
 29
 30
 31
 32
 33
 34
 35
 36
 37
 38
 39
 40
 41
 42
 43
 44
 45
 46
 47
 48
 49
 50
 51
 52
 53
 54
 55
 56
 57
 58
 59
 60
 61
 62
 63
 64
 65
 66
 67
 68
 69
 70
 71
 72
 73
 74
 75
 76
 77
 78
 79
 80
 81
 82
 83
 84
 85
 86
 87
 88
 89
 90
 91
 92
 93
 94
 95
 96
 97
 98
 99
 100
 101
 102
 103
 104
 105
 106
 107
 108
 109
 110
 111
 112
 113
 114
 115
 116
 117
 118
 119
 120
 121
 122
 123
 124
 125
 126
 127
 128
 129
 130
 131
 132
 133
 134
 135
 136
 137
 138
 139
 140
 141
 142
 143
 144
 145
 146
 147
 148
 149
 150
 151
 152
 153
 154
 155
 156
 157
 158
 159
 160
 161
 162
 163
 164
 165
 166
 167
 168
 169
 170
 171
 172
 173
 174
 175
 176
 177
 178
 179
 180
 181
 182
 183
 184
 185
 186
 187
 188
 189
 190
 191
 192
 193
 194
 195
 196
 197
 198
 199
 200
 201
 202
 203
 204
 205
 206
 207
 208
 209
 210
 211
 212
 213
 214
 215
 216
 217
 218
 219
 220
 221
 222
 223
 224
 225
 226
 227
 228
 229
 230
 231
 232
 233
 234
 235
 236
 237
 238
 239
 240
 241
 242
 243
 244
 245
 246
 247
 248
 249
 250
 251
 252
 253
 254
 255
 256
 257
 258
 259
 260
 261
 262
 263
 264
 265
 266
 267
 268
 269
 270
 271
 272
 273
 274
 275
 276
 277
 278
 279
 280
 281
 282
 283
 284
 285
 286
 287
 288
 289
 290
 291
 292
 293
 294
 295
 296
 297
 298
 299
 300
 301
 302
 303
 304
 305
 306
 307
 308
 309
 310
 311
 312
 313
 314
 315
 316
 317
 318
 319
 320
 321
 322
 323
 324
 325
 326
 327
 328
 329
 330
 331
 332
 333
 334
 335
 336
 337
 338
 339
 340
 341
 342
 343
 344
 345
 346
 347
 348
 349
 350
 351
 352
 353
 354
 355
 356
 357
 358
 359
 360
 361
 362
 363
 364
 365
 366
 367
 368
 369
 370
 371
 372
 373
 374
 375
 376
 377
 378
 379
 380
 381
 382
 383
 384
 385
 386
 387
 388
 389
 390
 391
 392
 393
 394
 395
 396
 397
 398
 399
 400
 401
 402
 403
 404
 405
 406
 407
 408
 409
 410
 411
 412
 413
 414
 415
 416
 417
 418
 419
 420
 421
 422
 423
 424
 425
 426
 427
 428
 429
 430
 431
 432
 433
 434
 435
 436
 437
 438
 439
 440
 441
 442
 443
 444
 445
 446
 447
 448
 449
 450
 451
 452
 453
 454
 455
 456
 457
 458
 459
 460
 461
 462
 463
 464
 465
 466
 467
 468
 469
 470
 471
 472
 473
 474
 475
 476
 477
 478
 479
 480
 481
 482
 483
 484
 485
 486
 487
 488
 489
 490
 491
 492
 493
 494
 495
 496
 497
 498
 499
 500
 501
 502
 503
 504
 505
 506
 507
 508
 509
 510
 511
 512
 513
 514
 515
 516
 517
 518
 519
 520
 521
 522
 523
 524
 525



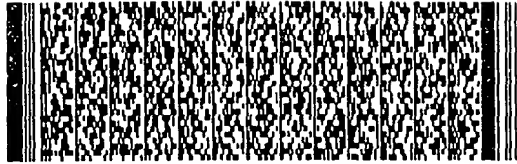
第 23/25 頁



第 23/25 頁



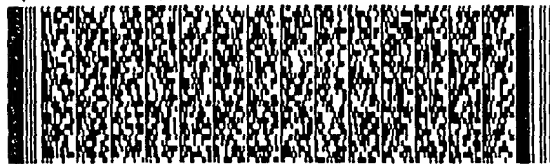
第 24/25 頁



第 24/25 頁



第 25/25 頁



US 0984747802P1



Creation date: 14-07-2003
Indexing Officer: NNGUYEN7 - NAM NGUYEN
Team: OIPEBackFileIndexing
Dossier: 09847478

Legal Date: 02-05-2001

No.	Doccode	Number of pages
1	TRNA	3
2	SPEC	17
3	CLM	4
4	ABST	1
5	OATH	2
6	WFEE	1
7	WFEE	1
8	WCLM	1
9	BIB	1
10	FRPR	19

Total number of pages: 50

Remarks:

Order of re-scan issued on